

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   3 月 2 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 0 7 7 6 6 3  
Application Number:

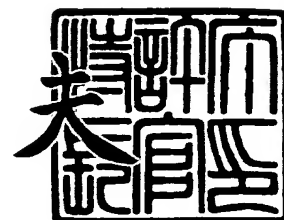
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 0 7 7 6 6 3 ]

出   願   人            コニカミノルタホールディングス株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年   1 月   5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 8 2 4 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2569625

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/004 514  
G03F 7/00 501

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

    【氏名】 高橋 理愛子

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

    【氏名】 三好 正紀

【特許出願人】

    【識別番号】 000001270

    【氏名又は名称】 コニカ株式会社

    【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 012265

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 印刷版材料及び印刷方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 可撓性支持体上に親水性層、画像形成層を有する印刷版材料において、可撓性支持体と親水性層の透過濃度が 0.5～1.2 であり、画像形成層の未露光部分の最表面の光沢度が 0.1～1.0 であることを特徴とする印刷版材料。

【請求項 2】 融点が 40～300℃である熱溶融性素材を含有する層を有することを特徴とする請求項 1 に記載の印刷版材料。

【請求項 3】 画像形成層が 0.4～3.0  $\mu\text{m}$  の微粒子を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の印刷版材料。

【請求項 4】 可撓性支持体が着色されていることを特徴とする請求項 1～3 の何れか 1 項に記載の印刷版材料。

【請求項 5】 ホワイトバックングで測定した Lab から求められる露光部と未露光部の  $\Delta E$  が 6～20 であることを特徴とする請求項 1～4 の何れか 1 項に記載の印刷版材料。

【請求項 6】 請求項 1～5 の何れか 1 項に記載の印刷版材料を画像情報に基づきレーザーまたは近赤外線露光し、現像処理を施さずに印刷することを特徴とする印刷方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は印刷版材料（以下、印刷材料ともいう）及びレーザーまたは近赤外線露光を用いる印刷方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

印刷データのデジタル化に伴い、安価で取扱いが容易で PS 版と同等の印刷適性を有した CTP が求められている。

【0003】

特に近年、特別な薬剤による現像処理が不要であって、ダイレクトイメージング（D I）機能を備えた印刷機にも適用可能な、いわゆるプロセスレスプレートへの期待が高まっている。

【0004】

このようなプロセスレスプレートとしては、現状では実質的にD I印刷機用途で提供されているのみで、汎用印刷版材料として十分な性能を有したプロセスレスプレートは未だ提供されていない。

【0005】

プロセスレスプレートが未だ汎用印刷版材料として用いるのに不十分である理由のひとつとして、その露光可視画性の低さを挙げることができる。

【0006】

D I印刷機では印刷版材料を版胴上に取付けてから、画像用に露光し、印刷を行うまでに実質的に印刷版材料を検版することがないため、露光可視画性が低い場合でも大きな問題とならないが、汎用の印刷版材料としては、CTP方式で画像形成された場合であっても検版を必要とする場合があり、露光可視画性が必要とされている。

【0007】

プロセスレスプレートは赤外線レーザー露光により画像形成を行う、いわゆるサーマルタイプが主流となっているが、サーマルタイプも大きく二つに分けることができる。

【0008】

サーマルタイプ印刷版材料のひとつのタイプとして挙げられるものは、アブレーションタイプであり、例えば基材上に印刷に使用される湿し水またはインクに対して親和性の異なる二つの層を積層し、その表面側の層をレーザー露光によってアブレーションさせて、完全に除去するというものである。

【0009】

このタイプでは上述の二層の可視光での色調を異なるものとすることで、露光可視画性を付与することが可能となり、例えば特表2002-514984号公報に開示されているような構成の印刷版材料を挙げることができる。

**【0010】**

しかし、このようなタイプの印刷版材料はアブレーションした表面側の層の飛散物を完全に吸引除去する機構を露光装置に取付ける必要があり、装置コストが大幅に増加するといった問題がある。

**【0011】**

また、露光時に必要とするエネルギーが比較的高いため、露光時のビーム線速度を低下させる（例えば、露光ドラムの回転数を低下させる）必要が生じ、画像形成の生産性が低下する場合もある。

**【0012】**

サーマルタイプの印刷版材料のもうひとつのタイプは、機上現像タイプである。このタイプは、例えば基材上に印刷に使用される湿し水またはインクに対して親和性の異なる二つの層を積層し、レーザー露光によって表面側の層とその下の層との接着力を変化させ、接着力の弱い部分を印刷機上で除去するものである。

**【0013】**

接着力の弱い部分の除去方法は、湿し水供給ローラーとの接触、湿し水の付与による溶解や膨潤、インクローラーとの接触、インクのタックによる剥離、ブランケット胴との接触等の種々の方法を用いることができる。

**【0014】**

機上現像タイプの印刷版においては、少なくとも表面層の一部が印刷機除去されるため、印刷機の湿し水やインクの着色汚染を防止するためには除去される層が着色していないことが望まれる。したがって、良好な可視画性の付与が困難となっている。

**【0015】**

例えば、特開平11-240270号公報には、露光により光学濃度が変化する赤外線吸収色素を含有する感熱層を設けることにより可視画性を付与した印刷版材料が開示されている。

**【0016】**

しかし、このような赤外線吸収色素は一般的に赤外線露光により退色するものであるが、完全に色が消失することはない。このため、表面層の露光部が除去さ

れる場合にも若干の着色物が印刷機の湿し水中やインク中に混入／汚染することになる。

#### 【 0 0 1 7 】

また、表面層の未露光部が除去される場合、可視画性を良好にするためには未露光部／露光部のコントラストを向上させる、すなわち、未露光部の着色濃度を上げる必要が生じ、可視画性と印刷機汚染とか相反する性能となる。

#### 【 0 0 1 8 】

機上現像タイプの印刷版材料において、機上現像される層に実質的に着色した素材を含むことなく、露光部／未露光部のコントラストを得る方法のひとつとして、支持体上に熱溶解性粒子を主成分とする記録層および空隙を有する多孔質層を設けた平版印刷版を用いて、該多孔質膜内の空隙を、該熱溶解性粒子を加熱溶解して充填させ、透明、不透明のコントラスト画像を記録することを特徴とする画像記録方法が提案されている。（例えば特許文献 1 を参照）

この方法によれば、印刷機汚染を生じることなく比較的良好な可視画性を得ることができるが、コントラストの形成に印刷版材料の光透過性を利用しているため、印刷版材料単体では一定の露光可視画性（例えば露光部と未露光部との反射濃度の差）が常に得られるものではないという欠点を有していた。

#### 【 0 0 1 9 】

##### 【特許文献 1】

特開 2 0 0 1 - 3 2 2 2 2 6 号公報

#### 【 0 0 2 0 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、特定の透過濃度を有する印刷版材料をレーザーまたは近赤外線露光して画像形成を行った後の画像の露光可視画性（以下、可視画性ともいう）、感度に優れ、印刷機汚染もなく、且つ、安定した検版が得られる印刷版材料及び印刷方法を提供することにある。

#### 【 0 0 2 1 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は以下の構成により達成される。

**【0022】**

1. 可撓性支持体上に親水性層、画像形成層を有する印刷版材料において、可撓性支持体と親水性層の透過濃度が0.5～1.2であり、画像形成層の未露光部分の最表面の光沢度が0.1～1.0であることを特徴とする印刷版材料。

**【0023】**

2. 融点が40～300℃である熱溶融性素材を含有する層を有することを特徴とする前記1に記載の印刷版材料。

**【0024】**

3. 画像形成層が0.4～3.0  $\mu\text{m}$ の微粒子を含有することを特徴とする前記1又は2に記載の印刷版材料。

**【0025】**

4. 可撓性支持体が着色されていることを特徴とする前記1～3の何れか1項に記載の印刷版材料。

**【0026】**

5. ホワイトバックングで測定したLabから求められる露光部と未露光部の $\Delta E$ が6～20であることを特徴とする前記1～4の何れか1項に記載の印刷版材料。

**【0027】**

6. 前記1～5の何れか1項に記載の印刷版材料を画像情報に基づきレーザーまたは近赤外線露光し、現像処理を施さずに印刷することを特徴とする印刷方法。

**【0028】**

即ち、本発明者らは、種々検討した結果、多孔質な親水性層及び融点が40～300℃である熱溶融性素材を含有する層を基材上に塗設することで、印刷版材料を像様にレーザーまたは近赤外露光して得られる画像の露光可視画性（＝露光部）と未露光部とのコントラストが強調されて検版性が向上することを見いだした。

**【0029】**

以下、本発明を更に詳細に述べる。

[可撓性支持体（以下、支持体、基材ともいう）]

本発明に用いられる基材としては、印刷版の基材として使用される公知の可撓性支持体を使用することができる。

【0030】

可撓性支持体としては、プラスチックフィルム（以下フィルムともいう）が挙げられ、具体的には、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート、ポリイミド、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、セルロースエステル類等を挙げることができる。特にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが好ましい。これらプラスチックフィルムは塗布層との接着性を向上させるために、塗布面に易接着処理や下塗り層塗布を行うことが好ましい。易接着処理としては、コロナ放電処理や火炎処理、プラズマ処理、紫外線照射処理等が挙げられる。

【0031】

また、下塗り層としては、ゼラチンやラテックスを含む層等が挙げられる。また、公知のスズゾル等を含有する帯電防止層が形成されていてもよく、公知のバックコート層が形成されていてもよい。さらにバックコート層が着色されていてもよい。

【0032】

上記フィルムは強度を向上させるためや寸法安定性を向上させるための公知の処理を施されていてもよい。また、上記のフィルムは、着色されていてもよく、着色されている支持体を用いることで支持体よりも上の層の透過濃度をさらに濃くすることが可能になるため、より露光部分と未露光部分のコントラストのついた画像となり、検版性が向上する。

【0033】

支持体よりも上の層の透過濃度が0.7未満の場合は、着色された支持体を用いるとより好ましい。

【0034】

[親水性層]

本発明の印刷版材料の親水性層に用いられる素材は下記のような化合物が挙げ



られる。

【0035】

親水性層を形成する素材としては金属酸化物が好ましく、更に好ましくは金属酸化物微粒子（以下、単に、微粒子、粒子ともいう）を含むことが好ましい。

【0036】

具体的には、例えばコロイダルシリカ、アルミナゾル、チタニアゾル、その他の金属酸化物のゾルが挙げられ、金属酸化物の形態としては、球状、羽毛状その他のいずれの形態でもよく、平均粒径としては3～100nmであることが好ましく、平均粒径が異なる数種の金属酸化物微粒子を併用することもできる。また、粒子表面に表面処理がなされていてもよい。

【0037】

平均粒径は、金属酸化物微粒子を電子顕微鏡にて観察し、微粒子100個の粒径を求めその平均値を平均粒径とした。

【0038】

上記金属酸化物微粒子はその造膜性を利用して結合剤としての機能があり、有機の結合剤を用いるよりも親水性の低下が少なく、親水性層への使用に適している。

【0039】

本発明には、上記の中でも特にコロイダルシリカが好ましく使用できる。コロイダルシリカは比較的低温の乾燥条件であっても造膜性が高いという利点があり、良好な強度を得ることが出来る。

【0040】

上記コロイダルシリカとしては、後述するネックレス状コロイダルシリカ、平均粒径20nm以下の微粒子コロイダルシリカを含む事が好ましく、さらに、コロイダルシリカはコロイド溶液としてアルカリ性を呈することが好ましい。

【0041】

本発明に好ましく用いられるネックレス状コロイダルシリカは1次粒子径がnmのオーダーである球形シリカの水分散径の総称である。

【0042】

ここでいう、ネックレス状コロイダルシリカとは1次粒子径が10～50 nmの球形コロイダルシリカが50～400 nmの長さに結合した「パールネックレス状」のコロイダルシリカを意味する。

#### 【0043】

パールネックレス状（真珠ネックレス状）とは、コロイダルシリカのシリカ粒子が連なって結合した状態が真珠ネックレスのような形状をしていることを意味する。

#### 【0044】

ネックレス状コロイダルシリカを構成するシリカ粒子同士の結合は、シリカ粒子表面に存在する $\text{-SiOH}$ 基が脱水結合した $\text{-Si-O-Si-}$ と推定される。

#### 【0045】

ネックレス状のコロイダルシリカとしては具体的には、例えば日産化学工業（株）性の「スノーテックス-PS」シリーズなどが挙げられる。

#### 【0046】

製品名としては「スノーテックス-PS-S（連結した状態の平均粒子径は110 nm程度）」、「スノーテックス-PS-M（連結した状態の平均粒子径は120 nm程度）」及び「スノーテックス-PS-L（連結した状態の平均粒子径は170 nm程度）」があり、これらにそれぞれ対応する酸性の製品が「スノーテックス-PS-S-O」、「スノーテックス-PS-M-O」および「スノーテックス-PS-L-O」である。

#### 【0047】

ネックレス状コロイダルシリカを添加することにより、層の多孔性を確保しつつ、膜強度を維持することが可能となり、親水性層の多孔質化材として好ましく使用することができる。このなかでもアルカリ性である「スノーテックスPS-S」、「スノーテックス-PS-M」及び「スノーテックス-PS-L」を用いると、親水性層の膜強度が向上し、また印刷枚数が多い場合でも地汚れの発生が抑制され、特に好ましい。

#### 【0048】

また、コロイダルシリカは粒子系が小さいほど結合力が強くなることが知られており、本発明においては、平均粒径が20 nm以下であるコロイダルシリカを用いることが好ましく、3～15 nmであることが更に好ましい。

【0049】

又、前述のようにコロイダルシリカの中ではアルカリ性を有する化合物が地汚れ発生を抑制する効果が高いため、アルカリ性のコロイダルシリカを使用することが特に好ましい。

【0050】

平均粒径がこの範囲にあるアルカリ性のコロイダルシリカとしては、例えば日産化学性の「スノーテックス20（粒子径10～20 nm）」、「スノーテックスー30（粒子径10～20 nm）」、「スノーテックスー40（粒子径10～20 nm）」、「スノーテックスーN（粒子径10～20 nm）」、「スノーテックスーS（粒子径8～11 nm）」、「スノーテックスーXS（粒子径4～6 nm）」が挙げられる。

【0051】

平均粒径が20 nm以下であるコロイダルシリカは前述のネックレス状コロイダルシリカと併用することで、層の多孔質性維持しながら、膜強度をさらに向上させることが可能となり、特に好ましい。

【0052】

平均粒径が20 nm以下であるコロイダルシリカ／ネックレス状コロイダルシリカの比率は95／5～5／95が好ましく、70／30～20／80がより好ましく、60／40～30／70が更に好ましい。

【0053】

本発明の親水性層の多孔質化材として粒径が1 μm未満の多孔質金属酸化物粒子を含有することが出来る。

【0054】

多孔質金属酸化物粒子としては、後述する多孔質シリカまたは多孔質アルミノシリケート粒子もしくはゼオライト粒子を好ましく用いることが出来る。

【0055】

多孔質シリカ粒子は一般に湿式法または乾式法により製造される。湿式法ではケイ酸塩水溶液を中和して得られるゲルを乾燥、粉碎するか、中和して析出した沈降物を粉碎することで得ることが出来る。乾式法では四塩化ケイ素を水素と酸素とともに燃焼し、シリカを析出することで得られる。

#### 【0056】

これらの粒子は製造条件の調整により多孔性や粒径を制御することが可能である。多孔質シリカ粒子としては、湿式法のゲルから得られるものがとくに好ましい。

#### 【0057】

多孔質アルミノシリケート粒子は例えば特開平10-71764号に記載されている方法により製造される。即ちアルミニウムアルコキシドとケイ素アルコキシドを主成分として加水分解法により合成された非晶質な複合体粒子である。粒子中のアルミナとシリカの比率は1:4~4:1の範囲で合成することが可能である。又、製造時にその他の金属アルコキシドを添加して3成分系以上の複合体粒子として製造したものも本発明に使用できる。これらの複合体粒子も製造条件の調整により多孔性や粒径を制御することが可能である。

#### 【0058】

粒子の多孔性としては細孔容積で0.5 ml/g以上であることが好ましく、0.8 ml/g以上であることがより好ましく、1.0~2.5 ml/g以下であることが更に好ましい。

#### 【0059】

細孔容積は塗膜の保水性と密接に関連しており、細孔容積が大きいほど保水性が良好となって印刷時に汚れにくく、水量ラチチュードも広がるが、2.5 ml/gを超えると、粒子自体が非常に脆くなるため塗膜の耐久性が低下する。細孔容積が0.5 ml/g未満の場合には、印刷性能が不十分となる。

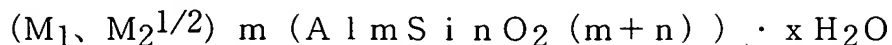
#### 【0060】

本発明の多孔質化材としては、ゼオライトも使用できる。

ゼオライトは結晶性のアルミノケイ酸塩であり、細孔径が0.3~1 nmの規則正しい三次元網目構造の空隙を有する多孔質体である。天然及び合成ゼオライ

トを合わせた一般式は、次のように表される。

【0061】



ここで、 $M_1$ 、 $M_2$ は交換性のカチオンであって、 $M_1$ は $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Tl^+$ 、 $Me_4N^+$  (TMA)、 $Et_4N^+$  (TEA)、 $Pr_4N^+$  (TPA)、 $C_7H_{15}N^{2+}$ 、 $C_8H_{16}N^+$ 等であり、 $M_2$ は $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $C_8H_{18}N_2^{2+}$ 等である。又、 $n \geq m$ であり、 $m/n$ の値つまりは $Al/Si$ 比率は1以下となる。 $Al/Si$ 比率が高いほど交換性カチオンの量が多く含まれるため極性が高く、従って親水性も高い。好ましい $Al/Si$ 比率は0.4~1.0であり、更に好ましくは0.8~1.0である。 $x$ は整数を表す。

【0062】

本発明で使用するゼオライト粒子としては、 $Al/Si$ 比率が安定しており、又粒径分布も比較的シャープである合成ゼオライトが好ましく、例えばゼオライトA： $Na_{12} (Al_{12} Si_{12} O_{48}) \cdot 27 H_2O$ ； $Al/Si$ 比率1.0、ゼオライトX： $Na_{86} (Al_{86} Si_{106} O_{384}) \cdot 264 H_2O$ ； $Al/Si$ 比率0.811、ゼオライトY： $Na_{56} (Al_{56} Si_{136} O_{384}) \cdot 250 H_2O$ ； $Al/Si$ 比率0.412等が挙げられる。

【0063】

$Al/Si$ 比率が0.4~1.0である親水性の高い多孔質粒子を含有することで親水性層自体の親水性も大きく向上し、印刷時に汚れにくく、水量ラチチュードも広がる。又、指紋跡の汚れも大きく改善される。 $Al/Si$ 比率が0.4未満では親水性が不十分であり、上記性能の改善効果が小さくなる。

【0064】

また、本発明の印刷版材料の親水性層は層状粘土鉱物粒子（以下、層状鉱物ともいう）を含有することができる。該層状鉱物粒子としては、カオリナイト、ハロイサイト、タルク、スメクタイト（モンモリロナイト、バイデライト、ヘクトライト、サボナイト等）、バーミキュライト、マイカ（雲母）、クロライトといった粘土鉱物及び、ハイドロタルサイト、層状ポリケイ酸塩（カネマイト、マカタイト、アイアライト、マガディアイト、ケニヤアイト等）等が挙げられる。中

でも、単位層（ユニットレイヤー）の電荷密度が高いほど極性が高く、親水性も高いと考えられる。好ましい電荷密度としては0.25以上、更に好ましくは0.6以上である。このような電荷密度を有する層状鉱物としては、スメクタイト（電荷密度0.25～0.6；陰電荷）、バーミキュライト（電荷密度0.6～0.9；陰電荷）等が挙げられる。特に、合成フッ素雲母は粒径等安定した品質のものを入手することができ好ましい。又、合成フッ素雲母の中でも、膨潤性であるものが好ましく、自由膨潤であるものが更に好ましい。

#### 【0065】

又、上記の層状鉱物のインターカレーション化合物（ピラードクリスタル等）や、イオン交換処理を施したもの、表面処理（シランカップリング処理、有機バインダとの複合化処理等）を施したのもを使用することができる。

#### 【0066】

平板状層状鉱物粒子のサイズとしては、層中に含有されている状態で（膨潤工程、分散剥離工程を経た場合も含めて）、平均粒径（粒子の最大長）が1  $\mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、平均アスペクト比が50以上であることが好ましい。粒子サイズが上記範囲にある場合、薄層状粒子の特徴である平面方向の連続性及び柔軟性が塗膜に付与され、クラックが入りにくく乾燥状態で強靱な塗膜とすることができる。

#### 【0067】

また、粒子物を多く含有する塗布液においては、層状粘土鉱物の増粘効果によって、粒子物の沈降を抑制することができる。平均粒径が1  $\mu\text{m}$ 以上であると、塗膜に不均一性が生じて、局所的に強度が弱くなる場合がある。又、平均アスペクト比が上記範囲未満であると、添加量に対する平板状の粒子数が少なくなり、増粘性が不十分となり、粒子物の沈降を抑制する効果が低減する。

#### 【0068】

層状鉱物粒子の含有量としては、層全体の0.1～30質量%であることが好ましく、1～10質量%であることがより好ましい。特に膨潤性合成フッ素雲母やスメクタイトは少量の添加でも効果が見られるため好ましい。層状鉱物粒子は、塗布液に粉体で添加してもよいが、簡便な調液方法（メディア分散等の分散工

程を必要としない)でも良好な分散度を得るために、層状鉱物粒子を単独で水に膨潤させたゲルを作成した後、塗布液に添加することが好ましい。

【0069】

本発明の親水性層にはその他の添加素材として、ケイ酸塩水溶液も使用することができる。ケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム塩、ケイ酸カリウム塩、ケイ酸リチウム塩といったケイ酸アルカリ金属塩が好ましく、その $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 比率はケイ酸塩を添加した際の塗布液全体のpHが13を超えない範囲となるように選択することが無機粒子の溶解を防止する上で好ましい。

【0070】

また、金属アルコキシドを用いた、いわゆるゾルーゲル法による無機ポリマーもしくは有機-無機ハイブリッドポリマーも使用することができる。ゾルーゲル法による無機ポリマーもしくは有機-無機ハイブリッドポリマーの形成については、例えば「ゾルーゲル法の応用」(作花済夫著/アグネ承風社発行)に記載されているか、又は本書に引用されている文献に記載されている公知の方法を使用することができる。

【0071】

また、水溶性樹脂を含有してもよい。水溶性樹脂としては、多糖類、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリビニルエーテル、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル系重合体ラテックス、ビニル系重合体ラテックス、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン等の樹脂が挙げられるが、本発明に用いられる水溶性樹脂としては、多糖類を用いることが好ましい。

【0072】

多糖類としては、デンプン類、セルロース類、ポリウロン酸、プルランなどが使用可能であるが、特にメチルセルロース塩、カルボキシメチルセルロース塩、ヒドロキシエチルセルロース塩等のセルロース誘導体が好ましく、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩やアンモニウム塩がより好ましい。

これは、親水性層に多糖類を含有させることにより、親水性層の表面形状を好ま

しい状態形成する効果が得られるためである。

#### 【0073】

親水性層の表面は、PS版のアルミ砂目のように0.1～20 $\mu$ mピッチの凹凸構造を有することが好ましく、この凹凸により保水性や画像部の保持性が向上する。

#### 【0074】

このような凹凸構造は、親水性層マトリクスに適切な粒径のフィラーを適切な量含有させて形成することも可能であるが、親水性層の塗布液に前述のアルカリ性コロイダルシリカと前述の水溶性多糖類とを含有させ、親水性層を塗布、乾燥させる際に相分離を生じさせて形成することがより良好な印刷適性を有する構造を得ることができ、好ましい。

#### 【0075】

凹凸構造の形態（ピッチ及び表面粗さなど）はアルカリ性コロイダルシリカの種類及び添加量、水溶性多糖類の種類及び添加量、その他添加材の種類及び添加量、塗布液の固形分濃度、ウェット膜厚、乾燥条件等で適宜コントロールすることが可能である。

#### 【0076】

本発明で親水性層に添加される水溶性樹脂は、少なくともその一部が水溶性の状態のまま、水に溶出可能な状態で存在することが好ましい。水溶性の素材であっても、架橋剤等によって架橋し、水に不溶の状態になると、その親水性は低下して印刷適性を劣化させる懸念があるためである。

#### 【0077】

又、さらにカチオン性樹脂を含有しても良く、カチオン性樹脂としては、ポリエチレンアミン、ポリプロピレンポリアミン等のようなポリアルキレンポリアミン類又はその誘導体、第3級アミノ基や第4級アンモニウム基を有するアクリル樹脂、ジアクリルアミン等が挙げられる。カチオン性樹脂は微粒子状の形態で添加しても良い。これは、例えば特開平6-161101号に記載のカチオン性マイクロゲルが挙げられる。

#### 【0078】



また、本発明の親水性層の塗布液には、塗布性改善等の目的で水溶性の界面活性剤を含有させることができる。Si系、又はF系等の界面活性剤を使用することができるが、特にSi元素を含む界面活性剤を使用することが印刷汚れを生じる懸念がなく、好ましい。該界面活性剤の含有量は親水性層全体（塗布液としては固形分）の0.01～3質量%が好ましく、0.03～1質量%が更に好ましい。

#### 【0079】

また、本発明の親水性層はリン酸塩を含むことができる。本発明では親水性層の塗布液がアルカリ性であることが好ましいため、リン酸塩としてはリン酸三ナトリウムやリン酸水素二ナトリウムとして添加することが好ましい。リン酸塩を添加することで、印刷時の網の目開きを改善する効果が得られる。リン酸塩の添加量としては、水和物を除いた有効量として、0.1～5質量%が好ましく、0.5～2質量%が更に好ましい。

#### 【0080】

また、後述する光熱変換素材を含有することもできる。光熱変換素材としては、粒子状素材の場合は粒径が1  $\mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。

#### 【0081】

本発明では粒径が1  $\mu\text{m}$ 以上の無機粒子もしくは無機素材で被覆された粒子を含有することが好ましい。

#### 【0082】

無機粒子としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアなど、公知の金属酸化物粒子を用いることができる。が、塗布液中での沈降を抑制するために、多孔質な金属酸化物粒子を用いることが好ましい。

#### 【0083】

多孔質な金属酸化物粒子としては、前述の多孔質シリカ粒子や多孔質アルミノシリケート粒子を好ましく用いることができる。

#### 【0084】

無機素材で被覆された粒子としては、例えばPMMA（ポリメチルメタアクリレート）、ポリスチレンといった有機粒子の芯材を芯材粒子よりも粒径の小さな

無機粒子で被覆した粒子が挙げられる。無機粒子の粒径としては芯材粒子の  $1/10 \sim 1/100$  程度であることが好ましい。また、無機粒子としては、同様にシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアなど公知の金属酸化物粒子を用いることができる。

#### 【0085】

被覆方法としては、種々の公知の方法を用いることができるが、ハイブリダイザのような空気中で芯材粒子と被覆材粒子とを高速に衝突させて芯材粒子表面に被覆材粒子を食い込ませて固定、被覆する乾式の被覆方法を好ましく用いることができる。

#### 【0086】

また、有機粒子の芯材を金属メッキした粒子も用いることができる。このような粒子としては、例えば、樹脂粒子に金メッキを施した積水化学工業社製の「ミクロパールAU」等が挙げられる。

#### 【0087】

粒径は  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  が好ましく、 $1.5 \sim 8 \mu\text{m}$  がより好ましく、 $2 \sim 6 \mu\text{m}$  がさらに好ましい。

#### 【0088】

粒径が  $10 \mu\text{m}$  を超えると、画像形成の解像度の低下や、ブランクセット汚れの劣化が生じる懸念がある。

#### 【0089】

粒径が  $1 \mu\text{m}$  以上の粒子の添加量としては、親水性層全体の  $1 \sim 50$  質量%であることが好ましく、 $5 \sim 40$  質量%であることがより好ましい。

#### 【0090】

親水性層全体としては、有機樹脂やカーボンブラック等の炭素を含有する素材の含有比率が低いことが親水性を向上させるために好ましく、これらの素材の合計が 9 質量%未満であることが好ましく、5 質量%未満であることがより好ましい。

#### 【0091】

本発明は、親水性層、画像形成層の下に下層を設けても良い。

下層に用いる素材としては、親水性層と同様の素材を用いることができる。

#### 【0092】

ただし、下層は多孔質であることの利点が少なく、また、より無孔質である方が塗膜強度が向上するといった理由から、親水性マトリクスの多孔質化材の含有量は親水性層よりも少ないことが好ましく、含有しないことがより好ましい。粒径が $1\mu\text{m}$ 以上の粒子の添加量としては、下層全体の1～50質量%であることが好ましく、5～40質量%であることがより好ましい。

#### 【0093】

下層全体としても親水性層と同様に、有機樹脂やカーボンブラック等の炭素を含有する素材の含有比率が低いことが親水性を向上させるために好ましく、これらの素材の合計が9質量%未満であることが好ましく、5質量%未満であることがより好ましい。

#### 【0094】

[画像形成層（以下、画像層ともいう）]

本発明の熱溶融性素材とは、熱可塑性素材の中でも特に溶融した際の粘度が低く、一般的にワックスとして分類される素材で形成された微粒子である。物性としては、軟化点 $40\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、融点 $60\sim 300^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、軟化点 $40\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、融点 $60\sim 120^{\circ}\text{C}$ であることが更に好ましい。融点が $60^{\circ}\text{C}$ 未満では保存性が問題であり、融点が $300^{\circ}\text{C}$ を超えるとインク着肉感度が低下する。

#### 【0095】

使用可能な素材としては、パラフィン、ポリオレフィン、ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックス、脂肪酸系ワックス等が挙げられる。これらは分子量 $800$ から $10000$ 程度のものである。又、乳化しやすくするためにこれらのワックスを酸化し、水酸基、エステル基、カルボキシル基、アルデヒド基、ペルオキシド基などの極性基を導入することもできる。

#### 【0096】

更には、軟化点を下げたり、作業性を向上させるためにこれらのワックスにステアロアミド、リノレンアミド、ラウリルアミド、ミリステルアミド、硬化牛脂

脂肪酸アミド、パルミトアミド、オレイン酸アミド、米糖脂肪酸アミド、ヤシ脂肪酸アミド又はこれらの脂肪酸アミドのメチロール化物、メチレンビスステラロアミド、エチレンビスステラロアミドなどを添加することも可能である。又、クマロンーインデン樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、アクリル樹脂、アイオノマー、これらの樹脂の共重合体も使用することができる。

#### 【0097】

これらの中でもパラフィン、ポリエチレン、マイクロクリスタリン、脂肪酸エステル、脂肪酸の何れかを含有することが好ましい。これらの素材は融点が比較的低く、溶融粘度も低いため、高感度の画像形成を行うことができる。又、これらの素材は潤滑性を有するため、印刷版材料の表面に剪断力が加えられた際のダメージが低減し、擦りキズ等による印刷汚れ耐性が向上する。

#### 【0098】

又、熱溶融性素材は水に分散可能であることが好ましく、その平均粒径は0.01～10 $\mu$ mであることが好ましく、より好ましくは0.4～3 $\mu$ mである。

#### 【0099】

平均粒径が0.01 $\mu$ m未満であると、熱溶融性素材を含有する層の塗布液を後述する多孔質な親水性層上に塗布した際に、熱溶融性素材が親水性層の細孔中に入り込んだり、親水性層表面の微細な凹凸の隙間に入り込んだりしやすくなり、機上現像が不十分になって、地汚れの懸念が生じる。熱溶融性素材の平均粒径が10 $\mu$ mを超えると解像度が低下する。

#### 【0100】

又、熱溶融性素材は内部と表層との組成が連続的に変化したり、もしくは異なる素材で被覆されていてもよい。

層中の熱溶融性素材の含有量としては、層全体の1～90質量%が好ましく、5～80質量%がさらに好ましい。

#### 【0101】

請求項5の発明は、ホワイトバックングで測定したLabから求められる露光部と未露光部の $\Delta E$ の差が6～20であることを特徴としている。

## 【0102】

なお、露光部と未露光部分のホワイトバックングでのLabをGretag社製SPM100で測定し、露光部と未露光部のEを求めることができる。

## 【0103】

露光部分のLab値を $(L_1, a_1, b_1)$ 、未露光部分のLab値を $(L_2, a_2, b_2)$ とするとホワイトバックングで測定したLabから求められる露光部と未露光部の $\Delta E$ は、以下の式から計算することができる。

## 【0104】

$$\Delta E = ((L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2)^{0.5}$$

## [熱溶融性素材]

本発明の熱溶融性素材としては、熱可塑性疎水性高分子重合体微粒子が挙げられ、該熱可塑性疎水性高分子重合体粒子の軟化温度に特定の上限はないが、温度は高分子重合体微粒子の分解温度より低いことが好ましい。高分子重合体の重量平均分子量(Mw)は10,000~1,000,000の範囲であることが好ましい。

## 【0105】

高分子重合体微粒子を構成する高分子重合体の具体例としては、例えば、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、エチレン-ブタジエン共重合体等のジエン(共)重合体類、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等の合成ゴム類、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート-(2-エチルヘキシルアクリレート)共重合体、メチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体、メチルアクリレート-(N-メチロールアクリルアミド)共重合体、ポリアクリロニトリル等の(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸(共)重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル-プロピオン酸ビニル共重合体、酢酸ビニル-エチレン共重合体等のビニルエステル(共)重合体、酢酸ビニル-(2-エチルヘキシルアクリレート)共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン等及びそれらの共重合体が挙げられる。これらのうち、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸(共)重合体、ビニルエステル(共)重合体、ポ

リスチレン、合成ゴム類が好ましく用いられる。

#### 【0106】

高分子重合体微粒子は乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、気相重合法等、公知の何れの方法で重合された高分子重合体からなるものでもよい。溶液重合法又は気相重合法で重合された高分子重合体を微粒子化する方法としては、高分子重合体の有機溶媒に溶解液を不活性ガス中に噴霧、乾燥して微粒子化する方法、高分子重合体を水に非混和性の有機溶媒に溶解し、この溶液を水又は水性媒体に分散、有機溶媒を留去して微粒子化する方法等が挙げられる。又、何れの方法においても、必要に応じ重合あるいは微粒子化の際に分散剤、安定剤として、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリエチレングリコール等の界面活性剤やポリビニルアルコール等の水溶性樹脂を用いてもよい。

#### 【0107】

又、熱可塑性微粒子は水に分散可能であることが好ましく、その平均粒径は0.01~10 $\mu$ mであることが好ましく、より好ましくは0.4~3 $\mu$ mである。平均粒径が0.01 $\mu$ m未満であると、熱溶融性素材を含有する層の塗布液を後述する多孔質な親水性層上に塗布した際に、熱溶融性素材が親水性層の細孔中に入り込んだり、親水性層表面の微細な凹凸の隙間に入り込んだりしやすくなり、機上現像が不十分になって、地汚れの懸念が生じる。熱溶融性素材の平均粒径が10 $\mu$ mを超えると解像度が低下する。

#### 【0108】

又、熱可塑性微粒子は内部と表層との組成が連続的に変化していたり、もしくは異なる素材で被覆されていたりしてもよい。

#### 【0109】

被覆方法は公知のマイクロカプセル形成方法、ゾルゲル法等が使用できる。層中の熱可塑性微粒子の含有量としては、層全体の1~90質量%が好ましく、5~80質量%がさらに好ましい。

#### 【0110】

本発明は、親水性層上の画像形成層の未露光部分の最表面の光沢度が、0.1

～10であることを特徴としている。

【0111】

光沢度が10を超えると、表面の光沢度の影響を受け、露光部と未露光部のコントラストがわかりにくい。

【0112】

光沢度をこの範囲にするために、これらの熱溶融性素材の粒径あるいは素材の異なるものを2種以上混合しても良い。

【0113】

さらに、屈折率の高い公知の無機または有機の白色顔料やフィラーの添加、あるいは公知の蛍光増白剤等を添加して、画像層を白濁させても良い。

【0114】

無機の白色顔料としては、酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、硫酸バリウム、酸化アルミニウム、2酸化ケイ素、酸化亜鉛、クレイ、カオリン粘土またはタルクなどが好ましく用いられる。有機の白色顔料としては、ポリアミド、アクリル、アクリルースチレン共重合体などの架橋粒子や中空粒子、コアシェル型粒子、アルキレンビスメラミン誘導体、ポリメチルメタクリレート等の公知の有機フィラーを用いることができる。

【0115】

また、熱溶融性素材中にこれらの無機または有機の白色顔料やフィラーの添加してもよい。

【0116】

これらの白色顔料やフィラーの粒径は、平均粒径が0.4～3 $\mu$ mであることが好ましい。粒径が0.4 $\mu$ m未満では、光沢が下がらず、コントラストがつきにくい。3.0 $\mu$ m以上では、地汚れなどの印刷性能が劣化するため、好ましくない。

【0117】

また、これらの白色顔料やフィラーの画像層への添加量は、1～20質量%が好ましい。

【0118】

### [水溶性素材]

本発明の熱溶融性及び／又は熱融着性微粒子を含有する画像形成層にはさらに水溶性素材を含有することができる。水溶性素材を含有することにより、印刷機上で湿し水やインクを用いて未露光部の画像形成層を除去する際に、その除去性を向上させることができる。

#### 【0119】

水溶性素材としては、親水性層に含有可能な素材として挙げた水溶性樹脂を用いることもできるが、本発明の画像形成層は、糖類を用いることが好ましく、特にオリゴ糖を用いることが好ましい。

#### 【0120】

オリゴ糖は水に速やかに溶解するため、印刷装置上での未露光部の画像形成機能層の除去も非常に速やかとなり、特別な除去操作を意識することなく、通常のPS版の刷出し操作と同様の操作で刷出すことで除去可能であり、刷出しの損紙が増加することもない。

#### 【0121】

また、オリゴ糖は親水性層の親水性を低下させる懸念もなく、親水性層の良好な印刷適性を維持することができる。

#### 【0122】

オリゴ糖は水に可溶の一般に甘みを有する結晶性物質で、数個の単糖がグリコシド結合によって脱水縮合したものである。オリゴ糖は糖をアグリコンとする一種の $\alpha$ -グリコシドであるから、酸で容易に加水分解されて単糖を生じ、生成する単糖の分子数によって二糖、三糖、四糖、五糖などに分類される。本発明におけるオリゴ糖とは、二糖～十糖までのものをいう。

#### 【0123】

これらのオリゴ糖は還元基の有無によって、還元性オリゴ糖と非還元性オリゴ糖とに大別され、又単一の単糖から構成されているホモオリゴ糖と、2種類以上の単糖から構成されているヘテロオリゴ糖にも分類される。

#### 【0124】

オリゴ糖は遊離状又は配糖類として天然に存在し、又多糖の酸又は酵素による



部分加水分解によっても得られる。この他酵素によるグリコシル転移によっても種々のオリゴ糖が生成する。

# 【0125】

オリゴ糖は通常雰囲気中では水和物として存在することが多い。又、水和物と無水物とでは融点が異なり、例えば、以下の化合物が具体例として挙げられる。

# 【0126】

【表1】

オリゴ糖種類	融点(°C)	
	水和物	無水物
ラフィノース：三糖	80(5水和物)	118
トレハロース：二糖	97(2水和物)	215
マルトース：二糖	103(1水和物)	108
ガラクトース：二糖	119(1水和物)	167
スクロース：二糖	—	182
ラクトース：二糖	201(1水和物)	252

# 【0127】

本発明では糖類を含有する層を水溶液で塗布形成することが好ましいため、水溶液から形成された場合は、層中に存在するオリゴ糖が水和物を形成するオリゴ糖である場合は、その融点は水和物の融点であると考えられる。このように、比較的低融点を有しているため、熱溶融微粒子が溶融する温度範囲や熱融着微粒子が融着する温度範囲でオリゴ糖も溶融し、熱溶融微粒子の多孔質親水性層への溶融浸透や熱融着微粒子の融着といった画像形成を妨げることがない。

オリゴ糖の中でもトレハロースは、比較的純度の高い状態のものが工業的に安価に入手可能であり、水への溶解度が高いにもかかわらず、吸湿性は非常に低く、機上現像性及び保存性共に非常に良好である。

# 【0128】

又、オリゴ糖水和物を熱溶融させて水和水を除去した後に凝固させると（凝固後短時間のうちは）無水物の結晶となるが、トレハロースは水和物よりも無水物の融点が100℃以上も高いことが特徴的である。これは赤外線露光で熱溶融し

、再凝固した直後は露光済部は高融点で熔融しにくい状態となることを意味し、バンディング等の露光時の画像欠陥を起こしにくくする効果がある。

【0129】

本発明の目的を達成するには、オリゴ糖の中でも特にトレハロースが好ましい。

【0130】

層中のオリゴ糖の含有量としては、層全体の1～90質量%が好ましく、10～80質量%がさらに好ましい。

【0131】

[光熱変換材]

本発明の親水性層、下層および画像形成層は下記特定の光熱変換素材を含有することで高感度を実現している。

【0132】

本発明においては親水性層には下記金属酸化物を光熱変換素材として添加することができる。

【0133】

可視光域で黒色を呈している素材、または素材自体が導電性を有するか、半導体であるような素材を使用することができる。

【0134】

前者としては、黒色酸化鉄 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) や、前述の二種以上の金属を含有する黒色複合金属酸化物が挙げられる。

【0135】

後者としては、例えばSbをドーピングした $\text{SnO}_2$  (ATO)、Snを添加した $\text{In}_2\text{O}_3$  (ITO)、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ を還元したTiO (酸化窒化チタン、一般的にはチタンブラック) などが挙げられる。又、これらの金属酸化物で芯材 ( $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ 等) を被覆したものも使用することができる。これらの粒径は、 $0.5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは100nm以下、更に好ましくは50nm以下である。

【0136】

これらの光熱変換素材のうち、二種以上の金属を含有する黒色複合金属酸化物がより好ましい素材として挙げられる。

#### 【0137】

具体的には、Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sb 及びBaから選ばれる少なくとも二種以上の金属を有する複合金属酸化物である。これらは、特開平8-27393号公報、特開平9-25126号公報、特開平9-237570号公報、特開平9-241529号公報、特開平10-231441号公報等に記載されている方法により製造することができる。

#### 【0138】

本発明に好ましく用いられる複合金属酸化物としては、特にCu、Cr、Mn系またはCu、Fe、Mn系の複合金属酸化物であることが好ましい。Cu、Cr、Mn系の場合には、6価クロムの溶出を低減させるために、特開平8-273393号公報に記載されている処理を施すことが好ましい。これらの複合金属酸化物は添加量に対する着色、つまり、光熱変換効率が良好である。

#### 【0139】

これらの複合金属酸化物は平均1次粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、平均1次粒子径が $0.01\sim 0.5\mu\text{m}$ の範囲にあることがより好ましい。平均1次粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下とすることで、添加量に対する光熱変換能がより良好となり、平均1次粒子径が $0.01\sim 0.5\mu\text{m}$ の範囲とすることで添加量に対する光熱変換能がより良好となる。

#### 【0140】

ただし、添加量に対する光熱変換能は、粒子の分散度にも大きく影響を受け、分散が良好であるほど良好となる。

#### 【0141】

したがって、これらの複合金属酸化物粒子は、層の塗布液に添加する前に、別途公知の方法により分散して、分散液（ペースト）としておくことが好ましい。

#### 【0142】

平均1次粒子径が $0.01$ 未満となると分散が困難となるため好ましくない。分散には適宜分散剤を使用することができる。

**【0143】**

分散剤の添加量は複合金属酸化物粒子に対して0.01～5質量%が好ましく、0.1～2質量%がより好ましい。

**【0144】**

これらの複合金属酸化物の添加量としては、親水性層全固形分に対して20%以上、40%未満であり25%以上、39%未満がより好ましく、さらに好ましくは25%以上30%未満の範囲である。添加量が20%未満であると、十分な感度がでず、また40%以上であると、アブレートによるアブレーションカスが発生する。

**【0145】**

また、本発明においては画像形成層には下記赤外吸収染料を光熱変換素材として添加することができる。

**【0146】**

一般的な赤外吸収色素であるシアニン系色素、クロコニウム系色素、ポリメチン系色素、アズレニウム系色素、スクワリウム系色素、チオピリリウム系色素、ナフトキノ系色素、アントラキノ系色素などの有機化合物、フタロシアニン系、ナフトロシアニン系、アゾ系、チオアミド系、ジチオール系、インドアニリン系の有機金属錯体などが挙げられる。

**【0147】**

具体的には、特開昭63-139191号、特開昭64-33547号、特開平1-160683号、特開平1-280750号、特開平1-293342号、特開平2-2074号、特開平3-26593号、特開平3-30991号、特開平3-34891号、特開平3-36093号、特開平3-36094号、特開平3-36095号、特開平3-42281号、特開平3-97589号、特開平3-103476号等に記載の化合物が挙げられる。これらは一種又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

**【0148】**

これらの赤外吸収染料の添加量としては、画像形成層全固形分に対して0.1%以上10%未満であり0.3%以上7%未満がより好ましく、さらに好ましく

は0.5%以上6%未満の範囲である。添加量がこれを逸脱すると、上記同様に添加量が0.1%未満であると、十分な感度が得ず、また10%以上であると、アブレートによるアブレーションカスが発生する。

#### 【0149】

赤外吸収色素を画像層に対して添加する場合、可視域での吸収のあまりないものが好ましい。可視域の吸収が大きいとあると画像層が着色されてしまい、露光部と未露光部分のコントラストが付きにくくなるため、好ましくない。可視域の吸収が小さい色素としては、フタロシアニン系、ナフトロシアニン系の顔料やスクワリリウム系色素等が挙げられる。これらの色素は、非水溶性のものであれば、公知の方法で分散し使用することが好ましい。

#### 【0150】

##### [赤外線による印刷版材料の画像形成]

本発明に好ましく用いることができる印刷版材料の画像形成は熱により行うことができるが、特に赤外線レーザーによる露光によって行うことが好ましい。

#### 【0151】

本発明に関する露光に関し、より具体的には、赤外および／または近赤外領域で発光する、すなわち700～1500nmの波長範囲で発光するレーザーを使用した走査露光が好ましい。レーザーとしてはガスレーザーを用いてもよいが、近赤外領域で発光する半導体レーザーを使用することが特に好ましい。

#### 【0152】

本発明の走査露光に好適な装置としては、該半導体レーザーを用いてコンピュータからの画像信号に応じて印刷版材料表面に画像を形成可能な装置であればどのような方式の装置であってもよい。

#### 【0153】

一般的には、

(1) 平板状保持機構に保持された印刷版材料に一本もしくは複数本のレーザービームを用いて2次元的な走査を行って印刷版材料全面を露光する方式、

(2) 固定された円筒状の保持機構の内側に、円筒面に沿って保持された印刷版材料に、円筒内部から一本もしくは複数本のレーザービームを用いて円筒の周

方向（主走査方向）に走査しつつ、周方向に直角な方向（副走査方向）に移動させて印刷版材料全面を露光する方式、

（３）回転体としての軸を中心に回転する円筒状ドラム表面に保持された印刷版材料に、円筒外部から一本もしくは複数本のレーザービームを用いてドラムの回転によって周方向（主走査方向）に走査しつつ、周方向に直角な方向（副走査方向）に移動させて印刷版材料全面を露光する方式があげられる。

#### 【0154】

本発明に関しては特に（３）の走査露光方式が好ましく、特に印刷装置上で露光を行う装置においては、（３）の露光方式が用いられる。

#### 【0155】

##### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

#### 【0156】

##### 基材 1

厚さ  $175\mu\text{m}$  の透明ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムの両面に下記の手順で下塗り層を形成し、基材 1 とした。基材 1 の透過濃度をマクベス濃度計：TD904 を用いて黑白濃度（Visual）で測定したところ、0.04 であった。

#### 【0157】

##### 1) 第一下塗り層

PET 基材の塗布面にコロナ放電処理を施した後、下記組成の塗布液を、 $20^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 55% の雰囲気下でワイヤーバーにより乾燥後の膜厚が  $0.4\mu\text{m}$  となるように塗布した。その後、 $140^{\circ}\text{C}$  で 2 分間乾燥を行った。

#### 【0158】

##### <第一下塗り層組成>

アクリルラテックス粒子：n-ブチルアクリレート／t-ブチルアクリレート／スチレン／ヒドロキシエチルメタクリレート＝28／22／25／25

36.9 g

界面活性剤 (A) 0.36 g

硬膜剤 (a) 0.98 g

以上に蒸留水を加えて 1000 ml とし、塗布液とした。

【0159】

2) 第二下塗り層

上記フィルムの第一下塗り層を形成した面にコロナ放電処理を施した後、下記組成の塗布液を、35℃、相対湿度 22% の雰囲気下でエアードライ方式により乾燥後の膜厚が 0.1  $\mu$ m となるように塗布した。その後、140℃で 2 分間乾燥を行った。

【0160】

<第二下塗り層組成>

ゼラチン 9.6 g

界面活性剤 (A) 0.4 g

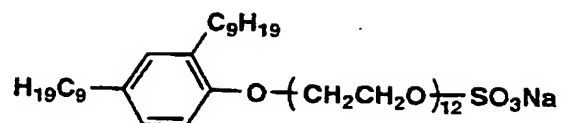
硬膜剤 (b) 0.1 g

以上に蒸留水を加えて 1000 ml とし、塗布液とした。

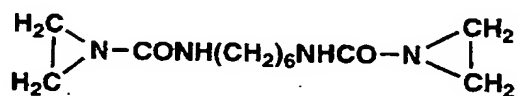
【0161】

## 【化1】

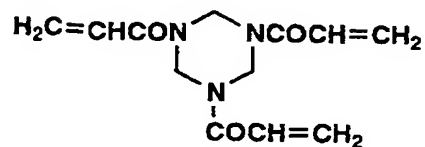
界面活性剤(A)



硬膜剤(a)



硬膜剤(b)



## 【0162】

基材2

厚さ175 μmの医用感材用のブルーに透過着色されたPETフィルムを用いた以外は基材1と同様にして基材2を得た。基材2の透過濃度は0.17であった。

## 【0163】

下層塗布液の調液

表2の組成をホモジナイザを用いて十分に攪拌混合した後、濾過して下層塗布



液を作製した。

【0164】

【表2】

下層塗布液組成				
	下層1	下層2	下層3	下層4
コロイダルシリカ（アルカリ系）：スノーテックスXS （日産化学社製、固形分20%）	81.94g	66.94g	61.94g	57.89g
多孔質金属酸化物粒子シルトンJC-40 （水澤化学社製、多孔質アルミノシリケート粒子、平均粒径4 $\mu$ m）	2.22g	2.22g	2.22g	2.08g
層状鉱物粒子モンモリロナイト：ミネラルコロイドM0 （Southern Gray Product社製、平均粒径0.1 $\mu$ m） 5%水膨潤ゲル（ホモジナイザで強撹拌）	0.22g	0.22g	0.22g	0.21g
Cu-Fe-Mn系金属酸化物黒色顔料：TM-3550ブラック粉体 （大日精化工業社製、粒径0.1 $\mu$ m程度） の固形分40%（内0.2%は分散剤）水分散体	2.5g	10.0g	12.5g	14.95g
カルボキシメチルセルロースナトリウム （関東化学社製）の4%水溶液	0.11g	0.11g	0.11g	0.10g
リン酸三ナトリウム・12H <sub>2</sub> O（関東化学社製）の10%水溶液	0.06g	0.06g	0.06g	0.05g
純水	12.95g	20.45g	22.95g	24.72g
固形分濃度（質量%）	20%	20%	20%	20%

【0165】

## 親水性層塗布液の調液

表3の組成をホモジナイザを用いて十分に攪拌混合した後、濾過して親水性層塗布液を作製した。

【0166】

【表3】

親水性層塗布液組成	親水性層1
コロイダルシリカ（アルカリ系）：スノーテックスS （日産化学社製、固形分30％）	10.4g
ネックレス状コロイダルシリカ（アルカリ系）： スノーテックスPSM（日産化学社製、固形分20％）	23.4g
多孔質金属酸化物粒子シルトンJC-20 （水澤化学社製、多孔質アルミノシリケート粒子、平均粒径 $2\mu\text{m}$ ）	1.2g
多孔質金属酸化物粒子シルトンAMT-08 （水澤化学社製、多孔質アルミノシリケート粒子、平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ ）	1.5g
層状鉱物粒子モンモリロナイト：ミネラルコロイドM0 （Southern Cray Product社製、平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 程度） 5％水膨潤ゲル（ホモジナイザで強攪拌）	4.8g
Cu-Fe-Mn系金属酸化物黒色顔料：TM-3550ブラック粉体 （大日精化工業社製、粒径 $0.1\mu\text{m}$ 程度） の固形分40％（内0.2％は分散剤）水分散体	2.7g
カルボキシメチルセルロースナトリウム （関東化学社製）の4％水溶液	3.0g
リン酸三ナトリウム・12水（関東化学社製）の10％水溶液	0.6g
純水	52.4g
固形分濃度	12％

【0167】

## 下層、親水性層の塗布

下層の塗布液を上記基材1、2上にワイヤーバー#5を用いて塗布し15mの長さの100℃に設定された乾燥ゾーンを搬送スピード15m/分の速度で通過させた。引き続き親水層の塗布液をワイヤーバー#4を用いて塗布し30mの長さの100℃に設定された乾燥ゾーンを搬送スピード15m/分の速度で通過させた。下層、親水性層それぞれの付量は $3.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $0.55\text{g}/\text{m}^2$ であった。塗布後のサンプルは60℃で1日間のエイジングを行った。

【0168】

## 画像形成層塗布液の調液

## 光熱変換材 A の水分散体の調製法

EXカラー、IR14（フタロシアニン色素：日本触媒社製）0.474 g と PVA（クラレ社製、PVA217）10%水溶液を1.2 g、界面活性剤5%水溶液（日信化学社製、SF465）を0.12 g、純水を5.21 g 添加したのち、マイクロビーズを加えて、ホモジナイザーを用いて8000 rpmで2時間分散し、マイクロビーズを除去したのち純水を9.14 g 添加して水分散体を得た。

## 【0169】

下記表4、5の組成の画像層を上記で作製した親水性層上にワイヤーバー#5を用いて塗布し、30mの長さの60℃に設定された乾燥ゾーンを搬送スピード15m/分の速度で通過させ、画像形成層を形成した。画像形成層の付量は0.5 g/m<sup>2</sup>であった。

## 【0170】

【表4】

画像層塗布液組成		画像1	画像2	画像3	画像4	画像5	画像6
カルナバワックスエマルジョンA118 (岐阜セラック社製) 平均粒径0.3 $\mu$ m、固形分40%		9.84g	6.30g				
カルナバワックスエマルジョンXD-147 (岐阜セラック社製) 平均粒径1.0 $\mu$ m、固形分16%			11.81g	25.56g			
カルナバワックスエマルジョンAD-90 (岐阜セラック社製) 平均粒径0.2 $\mu$ m、固形分8.8%					27.56g		
ポリエチレンワックスA-777 (岐阜セラック社製) 平均粒径1.8 $\mu$ m、固形分40%						11.03g	
パラフィンワックスエマルジョンH808 (中京油脂社製) 粒径0.5 $\mu$ m、固形分31%							14.23g
ハイミクロンL-271 (中京油脂社製) 平均粒径 0.25 $\mu$ m、固形分25%	1.89g						
2糖類トレハロース粉体 (林原商事社製、トレハオース) 10%水溶液	18.9g	18.9g	18.9g	18.9g	18.9g	18.9g	18.9g
純水	69.37g	62.99g	53.54g	53.56g	70.08g	66.87g	
固形分濃度 (質量%)	6.3%	6.3%	6.3%	6.3%	6.3%	6.3%	6.3%

【0171】

【表 5】

画像塗布液組成	画像7	画像8
カルナバワックスエマルジョンA118（岐阜セラック社製） 平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ 、固形分40%	9.84g	5.12g
カルナバワックスエマルジョンXD-147（岐阜セラック社製） 平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ 、固形分16%		11.81g
PMMA粒子：MX400の10%水分散体 （綜研化学社製、平均粒径 $4.0\mu\text{m}$ ）	6.30g	
光熱変換材：IR14の3.8%水分散体A （IR14：日本触媒社製）		4.97g
ハイミクロンL-271（中京油脂社製） 平均粒径 $0.25\mu\text{m}$ 、固形分25%	1.89g	1.89g
2糖類トレハロース粉体（林原商事社製、トレハオース） 10%水溶液	12.6g	17.01g
純水	69.37g	59.2g
固形分濃度（質量%）	6.3%	6.3%

## 【0172】

以上より得られた印刷版材料001～011に使用した下層、親水性層、画像層それぞれの塗布液と物性値を表6に示す。

## 【0173】

透過濃度は、マクベス濃度計：TD904を用いて黑白濃度（Visual）で下層・親水性層積層時の透過濃度測定を行った。

## 【0174】

画像層光沢度は、画像層まで積層した印刷版材料の画像層最表面の光沢度を、光沢度計を用いて測定した。測定角度は、入射光・反射光ともに $60^\circ$ とした。

## 【0175】

【表 6】

No.	基材	下層 塗布液	親水性層 塗布液	透過 濃度	画像層 塗布液	画像層 光沢度	
001	基材1	下層1 (光熱変換材5%)	親水性層1 (光熱変換材9%)	0.33	画像1	15.0	比較例
002	基材1	下層1	同上	0.33	画像4	20.0	比較例
003	基材2	下層1	同上	0.55	画像3	3.2	本発明
004	基材1	下層2 (光熱変換材20%)	同上	0.84	画像1	13.0	比較例
005	基材2	下層2	同上	0.91	画像2	8.4	本発明
006	基材1	下層2	同上	0.84	画像3	1.2	本発明
007	基材1	下層2	同上	0.84	画像5	5.6	本発明
008	基材1	下層2	同上	0.84	画像8	4.0	本発明
009	基材1	下層3 (光熱変換材25%)	同上	0.94	画像3	0.8	本発明
010	基材1	下層3	同上	0.94	画像6	6.1	本発明
011	基材1	下層3	同上	0.94	画像7	11.2	比較例

## 【0176】

## 画像形成方法

印刷版材料を感光ドラムに巻き付け固定した。露光には波長830nm、スポット径18 $\mu$ mのレーザービームを用い、露光エネルギー100、150、200、250、300mJ/cm<sup>2</sup>とした条件で2400dpi（dpiとは2.54cmあたりのドットの数进行う。）175線で画像形成し、印刷版001～011を得た。

## 【0177】

## 印刷方法

印刷機：三菱重工業（株）製DAIYA1F-1の版胴に露光済の印刷版材料を取り付け、コート紙、湿し水：アストロマーク3（日研化学研究所製）2質量%、インク（東洋インク（株）製トーヨーキングハイエコーM紅）を使用して印刷を行つた。印刷開始のシーケンスはPS版の印刷シーケンスで行い、特別な機上現像操作は行わなかつた。

## 【0178】

## 感度の評価

印刷開始から 1 0 0 枚目のサンプルから、画像の 5 0 % の網点が再現されているかを、マクベス網点測定器で測定し 4 9 % ～ 5 1 % の測定値が観測されたところを適正感度とする。

### 【 0 1 7 9 】

#### 可視画性評価

露光済の印刷版材料の画像形成層側を上にして表 6 に示すような部材の上に乗せ、上から白色光で照らしながら目視およびルーペで可視画性を評価した。結果を表 7 に示す。

### 【 0 1 8 0 】

なお、表中の記号は下記の評価結果を示している。

目視観察（3 p t の文字）：

◎：非常に良好

○：良好

△：やや不良

×：不良

ルーペ観察：

◎：ライン&スペース画像まで明瞭に見える

○：2 ～ 9 8 % の網点を確認できる

△：不明瞭ではあるが網点を確認できる

×：網点を確認しにくい

露光部と未露光部のとの差  $\Delta E$  は、露光部と未露光部分のホワイトバックングでの L a b を G r e t a g 社製 S P M 1 0 0 で測定し、詳細な説明で述べた方法で求めた。

### 【 0 1 8 1 】

【表 7】

No.	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	可視画性 目視評価	可視画性 ルーペ評価	可視画性 ΔE
001	300	△	△	0.77
002	200	×	×	0.12
003	250	○	○	7.23
004	200	×	×	5.91
005	200	○	○	9.03
006	200	◎	◎	13.09
007	250	○	○	7.57
008	100	○	○	7.84
009	150	◎	◎	18.91
010	100	◎	◎	13.25
011	150	△	×	4.21

## 【0182】

本発明の実施により、支持体に可撓性支持体であるPETを用いた印刷材料でも可視画性の良好な印刷版材料を得ることができた。

## 【0183】

## 【発明の効果】

本発明による印刷版材料及び印刷方法は、特定の透過濃度を有する印刷版材料をレーザーまたは近赤外線露光して画像形成を行った後の画像の露光可視画性（以下、可視画性ともいう）、感度に優れ、印刷機汚染もなく、且つ、安定した検版が得られ優れた効果を有する。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 特定の透過濃度を有する印刷版材料を露光して画像形成を行った後より明瞭でかつ安定した検版を可能とする検版方法の提供。

【解決手段】 可撓性支持体上に親水性層、画像形成層を有する印刷版材料において、可撓性支持体と親水性層の透過濃度が0.5～1.2であり、画像形成層の未露光部分の最表面の光沢度が0.1～1.0であることを特徴とする印刷版材料。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 7 7 6 6 3
受付番号	5 0 3 0 0 4 5 9 5 9 8
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 5 年 3 月 2 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 3月20日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 7 7 6 6 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 1 2 7 0 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社